

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-241990

(P2000-241990A)

(43)公開日 平成12年9月8日(2000.9.8)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 3 F 7/38	5 1 1	G 0 3 F 7/38	5 1 1 2 H 0 9 6
	7/32	7/32	5 0 1 5 F 0 4 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 6 9 F

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

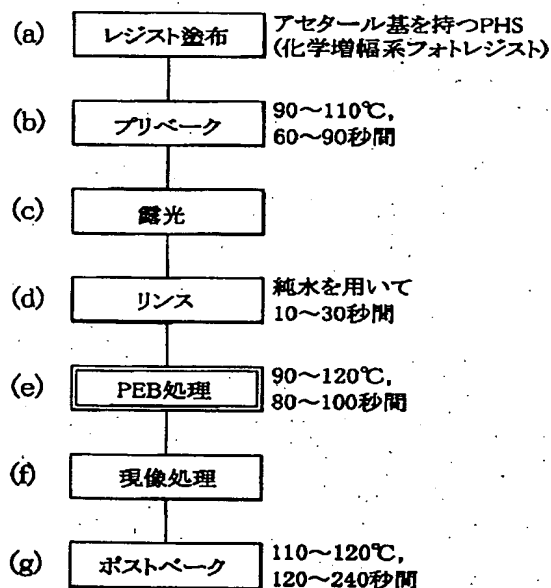
(21)出願番号	特願平11-43923	(71)出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(22)出願日	平成11年2月22日(1999.2.22)	(72)発明者	井谷 俊郎 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(74)代理人	100099830 弁理士 西村 征生
		Fターム(参考)	2H096 AA25 BA09 CA12 DA01 EA05 EA12 FA01 GA00 GA31 HA01 5F046 AA02 BA07 CA04 LA01

(54)【発明の名称】 フォトレジストパターンの形成方法

(57)【要約】

【課題】 化学増幅系ポジ型フォトレジストを用いたフォトレジストパターンの形成方法において、保護基の脱保護反応を速やかに進行させて良好なレジストパターンを得る。

【解決手段】 開示されているフォトレジストパターンの形成方法は、露光後の化学増幅系ポジ型フォトレジストからなるフォトレジスト膜を、常温の純水で、1～30秒間、リンスしてからPEB処理を施す。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に化学増幅系ポジ型フォトレジストを塗布してフォトレジスト膜を形成した後、該フォトレジスト膜をフォトリソグラフィ技術を用いて所望の形状にパターンニングするフォトレジストパターン形成方法であって、前記フォトレジスト膜を露光した後、該フォトレジスト膜を純水でリンスしてからPEB処理を施すことを特徴とするフォトレジストパターン形成方法。

【請求項2】 基板上に化学増幅系ポジ型フォトレジストを塗布してフォトレジスト膜を形成した後、該フォトレジスト膜を露光し、次に該フォトレジスト膜に含まれている保護基の脱保護反応を促進するためにPEB処理を施して、前記フォトレジスト膜を所望の形状にパターンニングするフォトレジストパターン形成方法であって、

前記PEB処理を施す前に、前記フォトレジスト膜を純水でリンスすることを特徴とするフォトレジストパターン形成方法。

【請求項3】 基板上に化学増幅系ポジ型フォトレジストを塗布してフォトレジスト膜を形成した後、該フォトレジスト膜を露光し、次に該フォトレジスト膜に含まれている保護基の脱保護反応を促進するためにPEB処理を施し、次に前記フォトレジスト膜を現像処理して、前記フォトレジスト膜を所望の形状にパターンニングするフォトレジストパターン形成方法であって、

前記PEB処理を施す前に、前記現像処理において行うリンスで用いる純水と同様な純水を用いて前記フォトレジスト膜をリンスすることを特徴とするフォトレジストパターン形成方法。

【請求項4】 前記PEB処理前のリンスを、常温の純水を用いて行うことを特徴とする請求項1、2又は3記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項5】 前記リンスを、1～30秒間行うことを特徴とする請求項4記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項6】 前記現像処理における現像液として、アルカリ性現像液を用いることを特徴とする請求項3乃至5のいずれか1に記載のフォトレジストパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、フォトレジストパターン形成方法に係り、より詳しくは、化学増幅系ポジ型フォトレジストを用いるフォトレジストパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】LSI（大規模集積回路）で代表される半導体装置の製造では、半導体基板上に形成した酸化シリコン膜、窒化シリコン膜等の絶縁膜、又はアルミニウ

ム合金膜、銅合金膜等の導電膜を含む各種薄膜を所望の形状にパターンニングするために、フォトリソグラフィ技術が欠かせない。このフォトリソグラフィ技術では、従来から、紫外線に感光するフォトレジストを用いて薄膜上に塗布してフォトレジスト膜を形成した後、このフォトレジスト膜にマスクパターンを介して紫外線を照射（露光）して、紫外線照射領域を可溶化（ポジ型）、あるいは紫外線非照射領域を不溶化（ネガ型）に変質させることが行われている。そして、次に、フォトレジスト膜を現像処理して可溶化領域を溶剤により部分的に除去してレジストパターンを形成した後、このレジストパターンをマスクとして薄膜を選択的にエッチングさせて、薄膜をパターンニングするようにしている。

【0003】ここで、上述のフォトレジストの材料としては一般に、従来から、ポジ型のノボラック系フォトレジストが用いられている。ポジ型のフォトレジストはネガ型のそれに比較して解像度が優れている特長を有しているので、この種のフォトレジストはほとんどポジ型が用いられている。一方、フォトレジストの露光光源としては、高圧水銀灯を用いてこれから発生されるg線（波長が略436nm）、i線（波長が略365nm）等の紫外線が利用されている。

【0004】ところで、LSIの集積化の向上につれて、より微細加工が可能なフォトリソグラフィ技術が要求されるようになり、これに伴ってフォトレジストの露光光源は、高解像度が得られるより短い波長の紫外線を用いる方向に向かっている。この結果、上述のi線より波長の短い遠紫外線を発生するエキシマレーザを光源（例えば、KrF（フッ化クリプトン）をレーザ媒質として用いた場合、波長が略248nm）として用いるフォトリソグラフィ技術が実現されてきている。

【0005】しかしながら、上述のようなKrFエキシマレーザ光源によって前述のノボラック系フォトレジストを露光した場合、ノボラック系フォトレジストは光吸収が大きい性質を有しているので、良好なレジストパターンを得るのが困難になる。それゆえ、上述のような遠紫外線が得られる光源と組み合わせて、より微細加工が可能なフォトリソグラフィ技術を実現し得るフォトレジストとして、例えば特公平2-27660号公報に記載されているような化学増幅系フォトレジストが提供されるに至っている。

【0006】化学増幅系レジストは、上記公報に記載されているように、酸触媒反応を応用したフォトレジストに係り、所定の部位に保護基が結合した状態ではアルカリ不溶化となり、保護基が離脱した状態ではアルカリ可溶化となるポリヒドロキシステレン（PHS：Polylhydroxystyrene）等のベース樹脂と、光が当たると酸を発生する光酸発生剤と、性能調整のための微量の添加物と、スピナ塗布法のための有機溶剤とから概略なっている。

【0007】この化学増幅系フォトレジストを、半導体

基板上に塗布し乾燥固化した後、得られた半導体基板上のフォトレジスト膜にエキシマレーザを光源とする遠紫外線を照射すると、光酸発生剤から化学増幅の開始種となる酸が発生する。この酸が、露光後に実施される熱処理（PEB：Post Exposure Bake）過程で、ベース樹脂に結合している保護基に作用し、保護基が脱離することで、アルカリ不溶化の状態のフォトレジストを、アルカリ可溶化の状態に変化させると共に、この際、副次的に酸が発生するため、連鎖反的にベース樹脂から保護基を脱離させる反応が進行する。この反応は、酸触媒増感反応と呼ばれ、この酸触媒増感反応により、このフォトレジストの溶解選択性が增大するため、高感度の感光特性を実現できることとなる。それゆえ、露光後、このフォトレジストをアルカリ性現像液で現像すれば、所望の微細なレジストパターンを得ることができる。

【0008】図7は、上述の化学増幅系フォトレジストを用いた、従来のフォトレジストパターンの形成方法を工程順に示す工程図である。以下、同図を参照して、同フォトレジストパターンの形成方法について工程順に説明する。まず、図7の工程（a）に示すように、所望の薄膜が形成された半導体基板上に、スピナ塗布法により、化学増幅系フォトレジストとして例えばアセタール基を保護基に持つPHSをベース樹脂とするポジ型フォトレジストを塗布してフォトレジスト膜を形成する。次に、工程（b）に示すように、フォトレジスト膜をブリーチングしてフォトレジスト膜内の溶剤を除去する。

【0009】次に、工程（c）に示すように、例えばKrFエキシマレーザ光源を用いて、フォトレジスト膜に所望のパターンが描かれたマスクパターンを介して遠紫外線を照射して露光する。次に、工程（d）に示すように、フォトレジスト膜のアセタール基の脱保護反応（酸触媒増感反応）を促進するため、フォトレジスト膜にPEB処理を施す。次に、工程（e）に示すように、フォトレジスト膜をアルカリ性現像液で現像処理してレジストパターンを形成した後、工程（f）に示すように、レジストパターンを構成しているフォトレジスト膜をポストブリーチングして現像処理による水分を除去する。続いて、上述のレジストパターンをマスクとして半導体基板上の薄膜を選択的にエッチングすることにより、薄膜をパターンニングする。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上述の従来のフォトレジストパターンの形成方法では、化学増幅系フォトレジスト膜を露光した後にすぐにPEB処理を施しているため、このPEB処理雰囲気中の水分が不足して、保護基の脱保護反応が速やかに進行しなくなり、良好なレジストパターンが得られない、という問題がある。すなわち、PEB処理は露光後のフォトレジスト膜内の保護基の脱保護反応を促進するために行う熱処理であり、その反応過程で水分を必要とするが、水分が不足

すると、光酸発生剤から発生した酸が保護基に作用して保護基に脱離することが十分に行われなくなるので、現像時にフォトレジスト膜にアルカリ性現像液に難溶になる部分が生じて、レジストパターン形成後に欠陥として残るようになる。したがって、このような欠陥が残っているレジストパターンをマスクとして薄膜のパターンニングを行うと、パターンニング不良が生ずるようになる。通常、露光後のフォトレジスト膜内にはわずかながら水分が存在するので、パターンニングが全くできないことはなく、これまで、この水分の不足がパターンニング不良の原因とは考えられていなかった。

【0011】化学増幅系フォトレジストが出現する以前の従来のフォトレジストを用いたフォトレジストパターンの形成方法では、現像時のフォトレジスト膜に対する現像液のぬれ性を改善するために、現像前に予めフォトレジスト膜に対して表面親水化処理を行うことは、例えば特開平9-106081号公報に記載されているように一般に知られている。しかしながら、化学増幅系フォトレジストを用いたフォトレジストパターンの形成方法で、現像処理の段階ではなくPEB処理の段階において、前述したような保護基の脱保護反応を速やかに進行させるための手段は、従来において全く知られていない。したがって、保護基の脱保護反応を速やかに進行させて、良好なレジストパターンが得られる具体的手段が望まれている。

【0012】この発明は、上述の事情に鑑みてなされたもので、化学増幅系ポジ型フォトレジストを用いたフォトレジストパターンの形成方法において、保護基の脱保護反応を速やかに進行させて良好なレジストパターンを得ることができるようにしたフォトレジストパターンの形成方法を提供することを目的としている。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、請求項1記載の発明は、基板上に化学増幅系ポジ型フォトレジストを塗布してフォトレジスト膜を形成した後、該フォトレジスト膜をフォトリソグラフィ技術を用いて所望の形状にパターンニングするフォトレジストパターンの形成方法に係り、上記フォトレジスト膜を露光した後、該フォトレジスト膜を純水でリンスしてからPEB処理を施すことを特徴としている。

【0014】請求項2記載の発明は、基板上に化学増幅系ポジ型フォトレジストを塗布してフォトレジスト膜を形成した後、該フォトレジスト膜を露光し、次に該フォトレジスト膜に含まれている保護基の脱保護反応を促進するためにPEB処理を施して、上記フォトレジスト膜を所望の形状にパターンニングするフォトレジストパターンの形成方法であって、上記PEB処理を施す前に、上記フォトレジスト膜を純水でリンスすることを特徴としている。

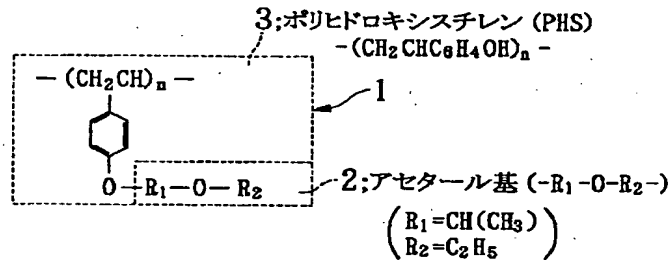
【0015】請求項3記載の発明は、基板上に化学増幅

系ポジ型フォトリソグロスを塗布してフォトリソグロス膜を形成した後、該フォトリソグロス膜を露光し、次に該フォトリソグロス膜に含まれている保護基の脱保護反応を促進するためにPEB処理を施し、次に上記フォトリソグロス膜を現像処理して、上記フォトリソグロス膜を所望の形状にパターンニングするフォトリソグロスパターンの形成方法であって、上記PEB処理を施す前に、上記現像処理において行うリンスで用いる純水と同様な純水を用いて上記フォトリソグロス膜をリンスすることを特徴としている。

【0016】請求項4記載の発明は、請求項1、2又は3記載のフォトリソグロスパターンの形成方法であって、上記PEB処理前のリンスを、常温の純水を用いて行うことを特徴としている。

【0017】請求項5記載の発明は、請求項4記載のフォトリソグロスパターンの形成方法であって、上記リンスを、1～30秒間行うことを特徴としている。

【0018】請求項6記載の発明は、請求項3乃至5のいずれか1に記載のフォトリソグロスパターンの形成方法であって、現像処理における現像液として、アルカリ性\*20



【0021】次に、図1の工程(b)に示すように、上述のように塗布されたフォトリソグロス膜を、90～110℃で、60～90秒間、大気中でブリークして、フォトリソグロス膜内の溶剤を除去する。

【0022】次に、図1の工程(c)に示すように、例えばKrFエキシマレーザ光源を用いて、フォトリソグロス膜に所望のパターンが描かれたマスクパターンを介して遠紫外線を照射して露光する。

【0023】次に、図1の工程(d)に示すように、フォトリソグロス膜を常温の純水を用いて、リンスする。図2は、このリンス工程を具体的に示す図である。図2に示すように、レジスト現像装置内の現像槽15に設けられてモータ16により回転駆動される支持板17上に、表面にフォトリソグロス膜14が形成されている半導体基板13を支持させて、半導体基板13をモータ16により100～300rpm (Revolution Per Minute) 回転させる。この状態で、第1のノズル18から常温の純水を、1リットル/分の流量で半導体基板13にスピン吐出して、フォトリソグロス膜14を1～30秒間、好ましくは1～10秒間、リンスする。このリンスにより、露光後のフォトリソグロス膜14には十分の量の水分が供

\* 現像液を用いることを特徴としている。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、この発明の実施の形態について説明する。説明は実施例を用いて具体的にを行う。

◇第1実施例

図1は、この発明の第1実施例であるフォトリソグロスパターンの形成方法を工程順に示す工程図、図2～図4は同フォトリソグロスパターンの形成方法の主要工程を具体的に示す図である。以下、図1～図4を参照して、同フォトリソグロスパターンの形成方法について工程順に説明する。まず、図1の工程(a)に示すように、所望の薄膜が形成された半導体基板上に、スピナ塗布法により、化学増幅系ポジ型フォトリソグロスとして、化1に示すようにアセタール基2を保護基に持つPHS3をベース樹脂とするポジ型フォトリソグロス1を塗布して、フォトリソグロス膜を形成する。

【0020】

【化1】

給されて、この後のPEB処理雰囲気中の水分が捕われるようになる。第2のノズル19からは、この時点では何も吐出させないでおく。次に、半導体基板13を1800～2200rpmで、5～15秒間スピン乾燥する。

【0024】次に、図1の工程(e)に示すように、フォトリソグロス膜のアセタール基の脱保護反応を促進するため、フォトリソグロス膜にPEB処理を施す。図3は、このPEB処理工程を具体的に示す図である。図3に示すように、レジスト現像装置内に設けられているホットプレー21上に半導体基板13を移動して、90～120℃で、80～100秒間熱処理する。このPEB処理時に、フォトリソグロス膜14には前述のリンスにより十分な水分が供給されているので、フォトリソグロス膜14内のアセタール基の脱保護反応が促進される。したがって、光酸発生剤から発生した酸によるアセタール基の脱離が十分に行われるようになる。

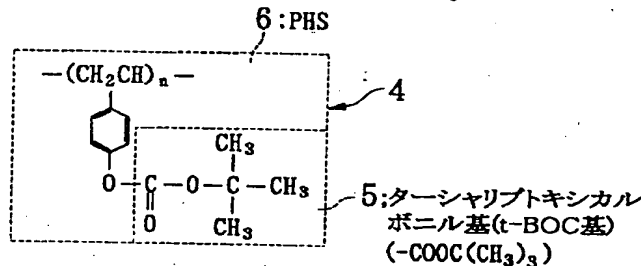
【0025】次に、図1の工程(f)に示すように、フォトリソグロス膜を現像処理する。図4は、この現像処理工程を具体的に示す図である。図4に示すように、半導体基板13を再び現像槽15の支持板17上に移動した

後、第2のノズル19からアルカリ性現像液をフォトレジスト膜14上にスピン吐出する。第1のノズル18からは、この時点では何も吐出させないで置く。次に、アルカリ性現像液のスピン吐出を停止した後、第1のノズル18から工程(d)で用いた純水と同様な純水を半導体基板13にスピン吐出して、5~20秒間フォトレジスト膜14をリンスし、続いて半導体基板13を1800~2200rpmで、5~15秒間スピン乾燥して現像処理を終了させる。以上の現像処理により、フォトレジスト膜14の可溶化領域はアルカリ性現像液により除去されて、前述のマスクパターンに応じた所望の形状のレジストパターンが形成される。

【0026】次に、図1の工程(g)に示すように、110~120℃で、120~240秒間、レジストパターンを構成しているフォトレジスト膜を、大気中でポストベークして現像処理による水分を除去する。続いて、上述のレジストパターンをマスクとして半導体基板上の薄膜を選択的にエッチングすることにより、薄膜をパターンニングする。

【0027】この例の構成によるフォトレジストパターンの形成方法を、8インチ径のシリコン基板に適用することにより、従来では略100個発生していたレジストパターンの欠陥を、略10個に抑制することができた。これに伴って、製造歩留を10%以上向上させることができるようになった。

\*



【0031】次に、図5の工程(b)~(g)については、それぞれ図1の工程(b)~(g)と略同様な条件で行って、最終的にレジストパターンを形成する。したがって、図5において、図1の構成部分と対応する部分には同一の符号を付してその説明を省略する。この例の構成によるフォトレジストパターンの形成方法によっても、第1実施例と略同様な効果を得ることができる。このように、この例の構成によっても、第1実施例において述べたのと略同様な効果を得ることができる。

#### 【0032】◇第3実施例

図6は、この発明の第3実施例であるフォトレジストパターンの形成方法を工程順に示す工程図である。この例の半導体装置の製造方法の構成が、上述した第1実施例

\*【0028】このように、この例の構成によれば、露光後の化学増幅系ポジ型フォトレジストからなるフォトレジスト膜を、常温の純水で、1~30秒間、リンスしてからPEB処理を施すようにしたので、フォトレジスト膜には十分の量の水分が供給されるため、PEB処理雰囲気中の水分が補われるようになる。したがって、化学増幅系ポジ型フォトレジストを用いたフォトレジストパターンの形成方法において、保護基の脱保護反応を速やかに進行させて良好なレジストパターンを得ることができる。

#### 【0029】◇第2実施例

図5は、この発明の第2実施例であるフォトレジストパターンの形成方法を工程順に示す工程図である。この例の半導体装置の製造方法の構成が、上述した第1実施例の構成と大きく異なるところは、化学増幅系ポジ型フォトレジストとして他の種類のフォトレジストを用いるようにした点である。すなわち、図5の工程(a)に示すように、所望の薄膜が形成された半導体基板上に、スピナ塗布法により、化学増幅系ポジ型フォトレジストとして、化2に示すようにターシャリブトキシカルボニル基(t-BOC基)5を保護基に持つPHS6をベース樹脂とするポジ型フォトレジスト4を塗布して、フォトレジスト膜を形成する。

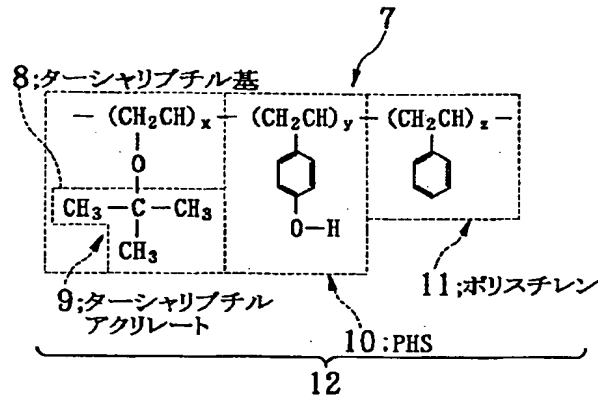
【0030】

【化2】

の構成と大きく異なるところは、化学増幅系ポジ型フォトレジストとして他の種類のフォトレジストを用いるようにした点である。すなわち、図6の工程(a)に示すように、所望の薄膜が形成された半導体基板上に、スピナ塗布法により、化学増幅系ポジ型フォトレジストとして、化3に示すようにターシャリブチル基8を保護基に持つ、ターシャリブチルアクリレート9とPHS10とポリスチレン11との共重合樹脂12をベース樹脂とするポジ型フォトレジスト(いわゆるアニーリング型レジスト樹脂)7を塗布して、フォトレジスト膜を形成する。

【0033】

【化3】



【0034】次に、図6の工程(b)に示すように、上述のように塗布されたフォトレジスト膜を、140～160℃で、60～90秒間、大気中でプリベークして、フォトレジスト膜内の溶剤を除去する。

【0035】次に、図6の工程(c)、(d)については、それぞれ図1の工程(c)、(d)と略同様な条件で行う。

【0036】次に、図6の工程(e)に示すように、フォトレジスト膜のターシャリブチル基の脱保護反応を促進するため、150～160℃で、70～100秒間熱処理する。このPEB処理工程の具体的方法は、第1実施例の図3に示した方法と略同様な方法で行なう。このPEB処理時に、フォトレジスト膜にはリンスにより十分な水分が供給されているので、フォトレジスト膜内のターシャリブチル基の脱保護反応が促進される。したがって、光酸発生剤から発生した酸によるターシャリブチル基の脱離が十分に行われるようになる。

【0037】次に、図6の工程(f)、(g)については、それぞれ図1の工程(f)、(g)と略同様な条件で行なって、最終的にレジストパターンを形成する。この例の構成によるフォトレジストパターンの形成方法によっても、第1実施例と略同様な効果を得ることができる。このように、この例の構成によっても、第1実施例において述べたのと略同様な効果を得ることができる。

【0038】以上、この発明の実施例を図面により詳述してきたが、具体的な構成はこの実施例に限られるものではなく、この発明の要旨を逸脱しない範囲の設計の変更等があってもこの発明に含まれる。例えば、化学増幅系ポジ型フォトレジストを用いたフォトレジストパターンの形成は、半導体基板を対象とする例に限らずに、フォトマスク基板等の他の基板を対象とする場合にも適用することができる。また、化学増幅系ポジ型フォトレジストの露光光源にエキシマレーザを用いる場合には、KrFをレーザ媒質とするものに限らずに、ArF(フッ化アルゴン:波長が略193nm)等の他のレーザ媒質を用いることもできる。

【0039】また、化学増幅系ポジ型フォトレジストは例示したものに限らずに他の種類の材料を用いることが

でき、また、プリベーク、PEB処理、ポストベーク等における温度、時間等の条件は一例を示したものであり、用途、目的等によって変更することができる。

【0040】

【発明の効果】以上説明したように、この発明のフォトレジストパターンの形成方法によれば、露光後の化学増幅系ポジ型フォトレジストからなるフォトレジスト膜を純水でリンスしてからPEB処理を施すようにしたので、フォトレジスト膜には十分の量の水分が供給されるため、PEB処理雰囲気中の水分が補われるようになる。したがって、化学増幅系ポジ型フォトレジストを用いたフォトレジストパターンの形成方法において、保護基の脱保護反応を速やかに進行させて良好なレジストパターンを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の第1実施例であるフォトレジストパターンの形成方法を工程順に示す工程図である。

【図2】同フォトレジストパターンの形成方法の主要工程を具体的に示す図である。

【図3】同フォトレジストパターンの形成方法の主要工程を具体的に示す図である。

【図4】同フォトレジストパターンの形成方法の主要工程を具体的に示す図である。

【図5】この発明の第2実施例であるフォトレジストパターンの形成方法を工程順に示す工程図である。

【図6】この発明の第3実施例であるフォトレジストパターンの形成方法を工程順に示す工程図である。

【図7】従来のフォトレジストパターンの形成方法を工程順に示す工程図である。

【符号の説明】

1、4、7 ポジ型フォトレジスト(化学増幅系フォトレジスト)

2 アセタール基(保護基)

3、6、10 PHS(ポリヒドロキシスチレン)樹脂(ベース樹脂)

5 ターシャリブトキシカルボニル基(保護基)

8 ターシャリブチル基(保護基)

9 ターシャリブチルアクリレート樹脂(ベース樹脂)

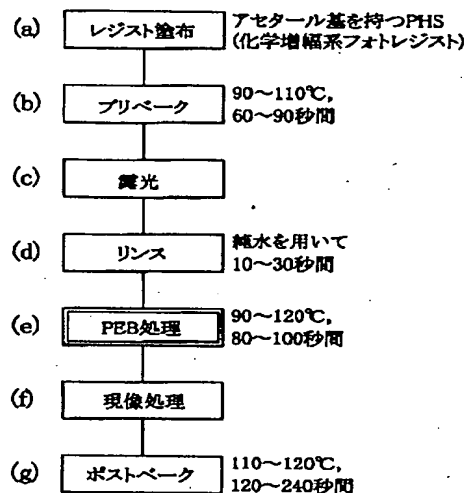
脂)

- 11 ポリスチレン樹脂 (ベース樹脂)  
 12 共重合樹脂 (アニーリング型レジスト)  
 13 半導体基板

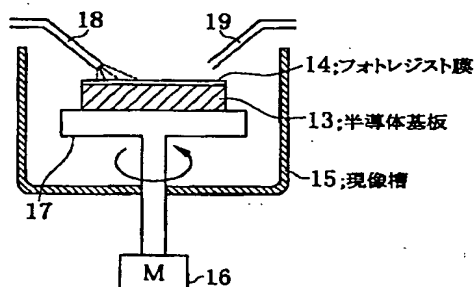
- \* 14 フォトレジスト膜  
 15 現像槽  
 21 ホットプレート

\*

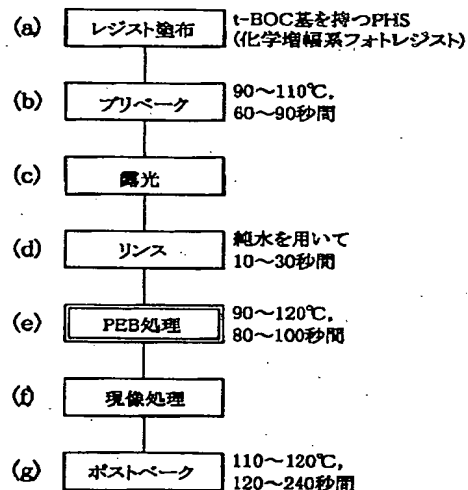
【図1】



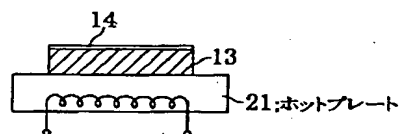
【図2】



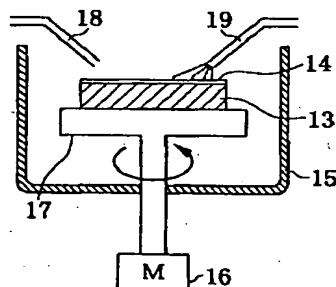
【図5】



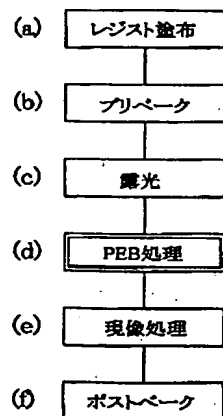
【図3】



【図4】



【図7】



【図6】

